

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

11-228226

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a piezoelectric ceramic composition consisting mainly of potassium sodium lithium niobate, having a dielectric constant of ≤ 180 and the resonance frequency coefficient of thickness vibration of $\geq 3,000$ Hz/m so as to be suitable for using in high frequency region, and also having such favorable property as to be ≤ 100 ppm in the temperature coefficient of resonance frequency.

SOLUTION: This piezoelectric ceramic composition consists mainly of a composition of the formula: $(1-n) (K_{1-x-y} Na_x Li_y)_m (Nb_{1-z} Ta_z)_m O_3 \cdot nM_1M_2M_3O_3$ (wherein, M1 is a trivalent metal atom such as Bi; M2 is a monovalent metal atom such as K, Na or Li; M3 is a tetravalent metal atom such as Ti, Zr, Sn or Hf; $x \leq 0.9$; $0.02 \leq y \leq 0.3$; $0.75 \leq (x+y)$; $0 \leq z \leq 0.3$; $0.98 \leq m \leq 1.0$; $0 \leq n \leq 0.05$).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228226

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	F I
C 0 4 B 35/495		C 0 4 B 35/00 J
H 0 1 L 41/187		H 0 1 L 41/18 1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-35714	(71) 出願人	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(22) 出願日	平成10年(1998) 2月18日	(72) 発明者	木村 雅彦 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内
		(72) 発明者	安藤 陽 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内
		(74) 代理人	弁理士 小柴 雅昭 (外1名)

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57) 【要約】

【課題】 ニオブ酸カリウムナトリウムリチウムを主成分とする圧電磁器組成物において、比誘電率が180以下で厚み振動の共振周波数係数が3000Hz・m以上と高周波領域での使用に適したものとし、かつ、共振周波数の温度係数が100ppm以下の良好な特性を与え得るようにする。

【解決手段】 一般式：(1-n) (K_{1-x-y} Na_x Li_y)_{1-n} (Nb_{1-z} Ta_z) O_{3-n} M1M2M3O₃ で表される組成物を主成分とする、圧電磁器組成物。ただし、M1は、Bi等の3価の金属、M2は、K、Na、Li等の1価の金属、M3は、Ti、Zr、Sn、Hf等の4価の金属、 $x \leq 0.9$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.75 \leq x+y$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ 、 $0.98 \leq m \leq 1.0$ 、 $0 < n \leq 0.05$ 。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $(1-n)(K_{1-x-y}Na_xLi_y)_m(Nb_{1-z}Ta_z)O_3-nM1M2M3O_3$ で表される組成物を主成分とする、圧電磁器組成物。ただし、M1は3価の金属元素、M2は1価の金属元素、M3は4価の金属元素、

$$x \leq 0.9$$

$$0.02 \leq y \leq 0.3$$

$$0.75 \leq x+y$$

$$0 \leq z \leq 0.3$$

$$0.98 \leq m \leq 1.0$$

$$0 < n \leq 0.05$$

【請求項2】 前記M1は、Bi、前記M2は、K、Na、およびLiからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、前記M3は、Ti、Zr、Sn、およびHfからなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項1に記載の圧電磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、圧電磁器組成物に関するもので、特に、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子などの圧電セラミック素子のための材料として有用な圧電磁器組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】圧電セラミックフィルタなどの圧電セラミック素子に用いられる圧電磁器組成物として、チタン酸ジルコン酸鉛($Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$)を主成分とする圧電磁器組成物が広く用いられている。このようなチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物は、通常、比誘電率が1000~2000程度と比較的大きい。このため、たとえば100MHzを超えるような高周波の領域では、インピーダンスの低下がもたらされ、それゆえ、このような高周波領域での使用が困難である。

【0003】これに対して、チタン酸鉛($PbTiO_3$)を主成分とする圧電磁器組成物は、比誘電率が200程度であり、上述したチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物に比べて小さいため、より高周波の領域での使用が可能な圧電磁器組成物として知られている。しかしながら、さらなる高周波領域での使用を考えた場合、比誘電率はさらに小さいことが望ましい。

【0004】また、チタン酸ジルコン酸鉛あるいはチタン酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物は、厚み振動の共振周波数定数が2000~2500Hz・m程度と小さく、このため、振動子を形成する場合に薄片加工上の問題から使用周波数帯に制限が生じる。これに対して、組成式： $(K_{1-x-y}Na_xLi_y)NbO_3$ 等で表されるニオブ酸カリウムナトリウムリチウムを主成分とする圧電磁器組成物の中には、比誘電率が100程度とチタン酸鉛と比較しても小さく、また、厚み振動の共振周波数

定数も3000~3500Hz・m程度と大きく、高周波領域での使用を考えた場合に、チタン酸ジルコン酸鉛あるいはチタン酸鉛に比べて有利な特性を有する材料が存在することが知られている。

【0005】しかしながら、上述のニオブ酸カリウムナトリウムリチウムを主成分とする圧電磁器組成物は、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子用の材料として重要な特性である、厚み振動における共振周波数の温度係数 f_r-TC が150~300ppm程度と大きいいため、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸鉛等に比較すると、広く実用化されるに至っていない。

【0006】なお、上述した厚み振動における共振周波数の温度係数 f_r-TC は、以下の式により算出したものである。

$$f_r-TC = (f_{r_{max}} - f_{r_{min}}) / (f_{r_{20}} \cdot 100)$$

上記式において、 $f_{r_{max}}$ は、-20℃から80℃までの範囲での厚み振動における共振周波数の最大値、 $f_{r_{min}}$ は、-20℃から80℃までの範囲での厚み振動における共振周波数の最小値、 $f_{r_{20}}$ は、20℃での厚み振動における共振周波数である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、ニオブ酸カリウムナトリウムリチウムを主成分とする圧電磁器組成物が遭遇する上記課題を解決するためになされたもので、共振周波数の温度係数 f_r-TC が100ppm以下と良好な特性を示すとともに、比誘電率が180以下で厚み振動の共振周波数定数が3000Hz・m以上と高周波領域での使用に適した、圧電磁器組成物を提供しようとするのを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明は、上述した技術的課題を解決するため、一般式： $(1-n)(K_{1-x-y}Na_xLi_y)_m(Nb_{1-z}Ta_z)O_3-nM1M2M3O_3$ で表される組成物を主成分とする、圧電磁器組成物であって、上記一般式において、M1は3価の金属元素からなり、M2は1価の金属元素からなり、M3は4価の金属元素からなり、また、x、y、z、m、およびnは、それぞれ、

$$x \leq 0.9$$

$$0.02 \leq y \leq 0.3$$

$$0.75 \leq x+y$$

$$0 \leq z \leq 0.3$$

$$0.98 \leq m \leq 1.0$$

$$0 < n \leq 0.05$$

の条件を満たすことを特徴としている。

【0009】上述したx、y、z、m、およびnの各範囲の限定理由は、次のとおりである。xおよびyに関して、それぞれ、 $x \leq 0.9$ および $0.02 \leq y \leq 0.3$ と限定するのは、これらの範囲を外れると、良好な焼結体を得ることができないためである。また、 $0.75 \leq$

$x+y$ とするのは、 $0.75 > x+y$ では、比誘電率が180より大きくなり、高周波領域での使用に關しての利点が失われるためである。

【0010】また、 z に關して、 $0 \leq z \leq 0.3$ とするのは、この範圍を外れると、キュリー点が 200°C 以下に低下し、当該圧電磁器組成物をもって構成された素子の温度安定性の点で問題が生じるためである。また、 m に關して、 $0.98 \leq m \leq 1.0$ とするのは、この範圍を外れると、分極処理が困難になるためである。

【0011】また、 n に關して、 $0 < n \leq 0.05$ とするのは、 n が 0.05 より大きい場合には、キュリー点が 200°C 以下に低下し、当該圧電磁器組成物をもって構成された素子の温度安定性の点で問題が生じるためである。この發明において、好ましくは、上記一般式中の $M1$ は、 Bi からなり、また、 $M2$ は、 K 、 Na 、および Li からなる群から選ばれた少なくとも1種からなり、また、 $M3$ は、 Ti 、 Zr 、 Sn 、および Hf からなる群から選ばれた少なくとも1種からなる。

【0012】

【実施例】まず、出発原料として、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Bi

$_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 、および ZrO_2 を用意し、これらの原料を、一般式： $(1-n)(\text{K}_{1-x-y}\text{Na}_x\text{Li}_y)(\text{Nb}_{1-z}\text{Ta}_z)\text{O}_3-n\text{M1M2M3O}_3$ において表1および表2に示すような組成となるように秤取して、ボールミルを用いて約4時間アルコール中で湿式混合し、得られた混合物を乾燥した後、 $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で仮焼した。次いで、これら乾燥混合物を粗粉碎した後、有機バインダを適量加えてボールミルを用いて4時間湿式粉碎し、40メッシュのふるいを通して粒度調整を行なった。

【0013】次に、粒度調整された粉体を 1000 kg/cm^2 の圧力で直径12mm、厚さ1.2mmの円板に成形した後、 $1050^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度で、通常の焼成方法を用いて焼成を行ない、円板状の磁器を得た。次いで、これら磁器円板の両主面に、通常の方法により、銀ペーストを塗布焼付けして銀電極を形成した後、 $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の絶縁オイル中で $2 \sim 10\text{ kV/mm}$ の直流電圧を10～30分間印加して分極処理を施し、試料となる圧電磁器円板を得た。

【0014】

【表1】

試料 番号	M1	M2	M3	x mol	y mol	z mol	m mol	n mol
*1	Bi	Na	Ti	0.95	0.05	0	1	0.01
*2	—	—	—	0.9	0.1	0	1	0
3	Ca	Na	Ti	0.9	0.1	0	1	0.01
4	Ca	Na	Ti	0.9	0.1	0	1	0.05
*5	Ca	Na	Ti	0.9	0.1	0	1	0.06
*6	—	—	—	0.85	0.15	0	1	0
7	Ca	Na	Ti	0.85	0.15	0	1	0.01
8	Ca	Na	Ti	0.85	0.15	0	1	0.02
9	Ca	Na	Ti	0.85	0.15	0	1	0.05
*10	Ca	Na	Ti	0.85	0.15	0	1	0.06
*11	—	—	—	0.8	0.2	0	1	0
12	Ca	Na	Ti	0.8	0.2	0	1	0.01
13	Ca	Na	Ti	0.8	0.2	0	1	0.05
*14	Ca	Na	Ti	0.8	0.2	0	1	0.06
*15	—	—	—	0.7	0.3	0	1	0
16	Ca	Na	Ti	0.7	0.3	0	1	0.01
17	Ca	Na	Ti	0.7	0.3	0	1	0.05
*18	Ca	Na	Ti	0.7	0.3	0	1	0.06
*19	Ca	Na	Ti	0.9	0	0	1	0.01
*20	—	—	—	0.88	0.02	0	1	0
21	Ca	Na	Ti	0.88	0.02	0	1	0.01
22	Ca	Na	Ti	0.88	0.02	0	1	0.05
*23	Ca	Na	Ti	0.88	0.02	0	1	0.06
*24	—	—	—	0.75	0.15	0	1	0
25	Ca	Na	Ti	0.75	0.15	0	1	0.01
26	Ca	Na	Ti	0.75	0.15	0	1	0.05
*27	Ca	Na	Ti	0.75	0.15	0	1	0.06
*28	—	—	—	0.6	0.3	0	1	0
29	Ca	Na	Ti	0.6	0.3	0	1	0.01
30	Ca	Na	Ti	0.6	0.3	0	1	0.05
*31	Ca	Na	Ti	0.6	0.3	0	1	0.06
*32	Ca	Na	Ti	0.5	0.4	0	1	0.01
*33	—	—	—	0.73	0.02	0	1	0
34	Ca	Na	Ti	0.73	0.02	0	1	0.01
35	Ca	Na	Ti	0.73	0.02	0	1	0.05
*36	Ca	Na	Ti	0.73	0.02	0	1	0.06
*37	—	—	—	0.6	0.15	0	1	0

【0015】

【表2】

試料 番号	M1	M2	M3	x mol	y mol	z mol	m mol	n mol
38	Bi	Na	Ti	0.6	0.15	0	1	0.01
39	Bi	Na	Ti	0.6	0.15	0	1	0.05
*40	Bi	Na	Ti	0.6	0.15	0	1	0.06
*41	—	—	—	0.45	0.3	0	1	0
42	Bi	Na	Ti	0.45	0.3	0	1	0.01
43	Bi	Na	Ti	0.45	0.3	0	1	0.05
*44	Bi	Na	Ti	0.45	0.3	0	1	0.06
*45	Bi	Na	Ti	0.4	0.3	0	1	0.01
*46	—	—	—	0.88	0.02	0.1	1	0
47	Bi	Na	Ti	0.88	0.02	0.1	1	0.01
48	Bi	Na	Ti	0.88	0.02	0.1	1	0.05
*49	Bi	Na	Ti	0.88	0.02	0.1	1	0.06
*50	—	—	—	0.88	0.02	0.3	1	0
51	Bi	Na	Ti	0.88	0.02	0.3	1	0.01
52	Bi	Na	Ti	0.88	0.02	0.3	1	0.05
*53	Bi	Na	Ti	0.88	0.02	0.3	1	0.06
*54	Bi	Na	Ti	0.88	0.02	0.4	1	0.01
*55	—	—	—	0.88	0.02	0	0.99	0
56	Bi	Na	Ti	0.88	0.02	0	0.99	0.01
57	Bi	Na	Ti	0.88	0.02	0	0.99	0.05
*58	Bi	Na	Ti	0.88	0.02	0	0.99	0.06
*59	—	—	—	0.88	0.02	0	0.98	0
60	Bi	Na	Ti	0.88	0.02	0	0.98	0.01
61	Bi	Na	Ti	0.88	0.02	0	0.98	0.05
*62	Bi	Na	Ti	0.88	0.02	0	0.98	0.06
*63	Bi	Na	Ti	0.88	0.02	0	0.97	0.01
64	Bi	Li	Ti	0.88	0.02	0	1	0.01
65	Bi	Li	Ti	0.88	0.02	0	1	0.05
*66	Bi	Li	Ti	0.88	0.02	0	1	0.06
67	Bi	Na	Zr	0.88	0.02	0	1	0.01
68	Bi	Na	Zr	0.88	0.02	0	1	0.05
*69	Bi	Na	Zr	0.88	0.02	0	1	0.06

【0016】上記表1および表2に示した各試料について、比誘電率、厚み振動における電気機械結合係数 K_t 、厚み振動における共振周波数定数 N 、厚み振動における共振周波数の温度係数 $f_r - T C$ 、およびキュリー点を測定した。その結果を表3および表4に示す。

【0017】

【表3】

試料 号	比誘電率	電気機械 結合係数 (%)	共振周波数 定数 (Hz·m)	共振周波数 温度係数 (ppm)	キュリー点 (℃)
*1			焼結不良		
*2	105	42	3460	170	420
3	110	37	3480	90	375
4	125	32	3500	85	210
*5	130	21	3620	85	180
*6	90	48	3620	175	425
7	95	42	3710	95	410
8	100	40	3720	90	400
9	115	37	3750	90	285
*10	125	26	3800	90	195
*11	95	45	3640	200	435
12	110	41	3700	95	415
13	120	36	3725	90	280
*14	120	20	3730	85	185
*15	85	35	3580	250	440
16	90	34	3590	95	410
17	110	24	3610	95	295
*18	110	16	3610	100	195
*19			焼結不良		
*20	110	48	3420	220	400
21	115	44	3425	100	395
22	125	39	3430	95	260
*23	140	30	3450	85	185
*24	105	40	3405	260	410
25	110	34	3420	95	400
26	120	27	3425	95	275
*27	120	21	3445	90	185
*28	105	38	3400	255	410
29	115	34	3450	95	370
30	120	23	3485	90	270
*31	125	18	3490	85	180
*32			焼結不良		
*33	165	38	3200	310	400
34	165	28	3200	100	360
35	175	23	3220	100	225
*36	175	16	3260	100	150
*37	150	40	3235	260	415

【0018】

【表4】

試料 号	比誘電率	電気機械 結合係数 (%)	共振周波数 定数 (Hz·m)	共振周波数 温度係数 (ppm)	キュリー点 (℃)
38	150	31	3245	95	395
39	155	27	3260	95	300
*40	160	22	3270	90	190
*41	110	37	3300	195	425
42	120	32	3310	100	390
43	130	27	3415	95	325
*44	130	21	3385	100	195
*45	210	39	3065	100	390
*46	130	45	3220	260	355
47	130	38	3225	95	325
48	140	35	3230	95	205
*49	160	30	3270	95	165
*50	160	47	3205	245	270
51	180	40	3165	100	235
52	180	30	3155	95	205
*53	185	25	3140	95	150
*54	180	35	3035	100	165
*55	110	49	3420	220	395
56	120	46	3410	95	395
57	145	39	3405	90	285
*58	160	32	3400	90	180
*59	110	47	3400	220	390
60	120	41	3410	100	385
61	130	38	3405	90	275
*62	135	26	3405	85	195
*63			分極不可		
64	105	44	3325	95	395
65	110	39	3335	95	245
*66	120	28	3345	90	180
67	120	40	3375	95	400
68	135	33	3395	90	260
*69	140	29	3420	85	185

【0019】表1ないし表4において、試料番号に*を付したものは、この発明の範囲外のものである。表1および表2において、 $x \leq 0.9$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.75 \leq x+y$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ 、 $0.98 \leq m \leq 1.0$ 、 $0 < n \leq 0.05$ の各条件をすべて満たす試料、すなわち試料番号に*が付されていないこの発明の実施例にかかる試料については、表3および表4に示すように、すべて、比誘電率が180以下であり、厚み振動の共振周波数定数が3000Hz·m以上であり、また、共振周波数の温度係数が100ppm以下であり、さらに、キュリー点が200℃を超える、というように良好な特性を示している。

【0020】これに対して、 $x \leq 0.9$ または $0.02 \leq y \leq 0.3$ の条件を満足しない試料1、19および32では、焼結不良が生じている。また、 $0.75 \leq x +$

yを満足しない試料45では、比誘電率が210となり、180以下の比誘電率を達成し得ない。また、 $0 \leq z \leq 0.3$ を満足しない試料54では、キュリー点が165℃となり、200℃を超えるキュリー点を実現し得ない。

【0021】また、 $0.98 \leq m \leq 1.0$ の条件を満足しない試料63では、所望の分極を達成し得ない。また、 $0 < n \leq 0.05$ の条件を満足しない試料のうち、nが0.05より大きい試料5、10、14、18、23、27、31、36、40、44、49、53、58、62、66および69では、キュリー点が200℃以下に低下している。また、nが0となる試料2、6、11、15、20、24、28、33、37、41、46、50、55および59では、共振周波数の温度係数が100ppmを大幅に超えている。

【0022】以上、この発明を実施例に関連して説明したが、この発明の範囲内にある圧電磁器組成物は、このような実施例に限定されるものではなく、この発明の趣旨を逸脱しない範囲で、種々に組成を変えることができる。たとえば、上述した実施例では、M1として、Biが用いられ、M2として、NaまたはLiが用いられ、M3として、TiまたはZrが用いられたが、M2については、その他、Kが用いられても、また、M3については、Snおよび/またはHfが用いられても、同等の効果が得られることが確認されている。また、M1については、その他の3価の金属元素が用いられ、M2については、その他の1価の金属元素が用いられ、M3については、その他の4価の金属元素が用いられてもよい。

【0023】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、比誘電率が180以下で厚み振動の共振周波数定数が3000Hz·m以上と高周波領域での使用に適し、また、共振周波数の温度係数 $f_r - TC$ が100ppm以下であり、キュリー点が200℃を超えるといった良好な特性を示す、圧電磁器組成物を得ることができ、この圧電磁器組成物を用いて、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子などの圧電セラミック素子を有利に作製することができる。